Capsules
INRSciences

Centre - Eau Terre Environnement
INRS
Université d'avant-garde

Capsule no. 9, octobre 2010

# Toxiques les métaux? Les modèles écotoxicologiques aident à y voir plus clair.

Michel Lavoie[1]

Le potentiel toxique d'un métal pour un organisme vivant est fonction d'une myriade de paramètres. Pour une même quantité, un métal peut être toxique dans certaines conditions et ne présenter aucun danger dans d'autres! On ne dira jamais assez que la nuance est de mise en toxicologie et qu'il faut à tout prix éviter les généralisations hâtives. Il est donc essentiel de bien comprendre de quelles façons un métal est toxique afin de pouvoir déterminer précisément le risque qu'il pose dans des conditions *données*. C'est une tâche complexe pour laquelle la modélisation par ordinateur est indispensable. L'écotoxicologie est l'un des axes de recherche principaux au Centre Eau Terre Environnement de l'Institut national de la recherche scientifique. Nous verrons ici que l'étude de la toxicité des métaux chez les algues en laboratoire a été à la base (ni plus ni moins!) du développement de modèles écotoxicologiques. Ces études ont permis de mieux comprendre et ainsi de mieux gérer la toxicité des métaux en milieu naturel. Les connaissances acquises sont également applicables à d'autres organismes aquatiques tels les poissons et les invertébrés.

## Pourquoi l'étude des algues unicellulaires en toxicologie?

Les algues unicellulaires (ou phytoplancton) sont des organismes microscopiques qui vivent en suspension dans l'eau des lacs, des rivières et des océans (Figure 1). Les cellules ont un diamètre variant normalement entre 1 et 10 µm (de 10 à 100 fois plus petit que celui d'un cheveu), de telle sorte qu'elles passent la plupart du temps inaperçues, du moins en l'absence de proliférations excessives et d'agrégats cellulaires (colonies).

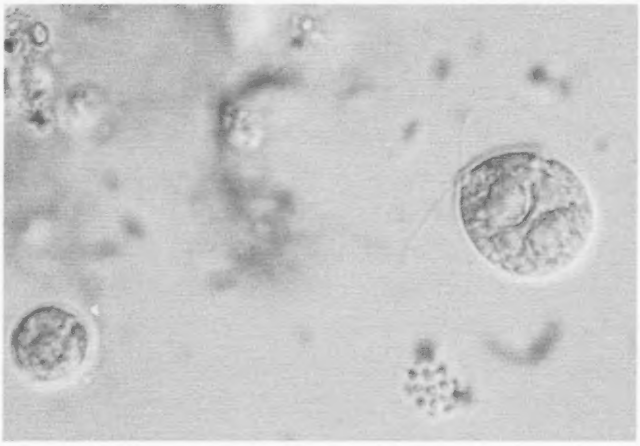

**Figure 1** : Algues vertes unicellulaires

[1] INRS – Centre Eau Terre Environnement, 490 de la Couronne, Québec QC G1K 9A9, michel.lavoie@ete.inrs.ca
Michel Lavoie est étudiant au doctorat sous la supervision des professeurs Claude Fortin et Peter G.C. Campbell.

Les algues se prêtent très bien à l'étude de la toxicité des métaux en raison de leur simplicité, leur sensibilité ainsi que leur importance écologique. Les algues produisent souvent leur énergie à partir de la lumière via la photosynthèse et non par la dégradation d'aliments comme le font les animaux. En plus de la lumière, elles n'ont besoin que d'éléments dissous sous forme inorganique et de gaz carbonique pour maintenir l'ensemble de leurs fonctions vitales. Ainsi, l'échange de matière (dont les métaux) avec le milieu extérieur est relativement simple par rapport aux animaux. Les algues sont aussi en général très sensibles à de faibles concentrations de certains métaux dans l'environnement, ce qui motive les chercheurs à explorer en laboratoire les effets néfastes potentiels sur leur métabolisme. Quoi demander de plus pour faciliter le développement de modèles écotoxicologiques? Mais l'avantage principal d'utiliser les algues unicellulaires comme organismes modèles demeure sans contredit leur présence ubiquiste et dominante à la base de la chaîne alimentaire aquatique. Elles ont colonisé tous les plans d'eau à l'échelle de la planète et sont une source de nourriture pour une horde d'invertébrés herbivores, qui à leur tour sont la proie d'autres invertébrés ou vertébrés.

## D'où vient le cadmium, un élément potentiellement toxique?

On trouve le cadmium (Cd) dans les roches de la croûte terrestre en faible concentration (0,16 mg/kg en moyenne) et surtout sous forme de sulfure de cadmium. Un certain nombre de processus naturels contribuent à mobiliser cet élément dans les écosystèmes aquatiques et terrestres. Ces processus comprennent les éruptions volcaniques, l'érosion par le vent et l'eau, les feux de forêts et les sources hydrothermales. Cependant, les activités humaines, surtout depuis l'industrialisation, ont considérablement augmenté le flux de Cd dans l'environnement. L'exploitation minière du zinc, du cuivre et du plomb constitue la principale source d'émissions anthropiques de ce métal. La combustion de charbon et de pétrole, la fabrication d'appareils électriques, l'utilisation de fertilisants à base de phosphate ainsi que les effluents industriels et domestiques contribuent aussi fortement à l'enrichissement du milieu en cadmium.

## Quels sont les effets néfastes du cadmium?

Le Cd est l'un des métaux les plus toxiques chez les algues comme chez plusieurs autres êtres vivants. Les effets toxiques du Cd sont habituellement reliés au fait que celui-ci prend la place d'autres métaux essentiels de structure analogue, comme le calcium et le zinc, dans les cellules vivantes, sans toutefois remplacer parfaitement leurs fonctions. Le Cd interfèrerait notamment avec le matériel génétique et pourrait causer des cancers ou des troubles de la division cellulaire. Il inactive aussi fortement les protéines essentielles au maintien du métabolisme dont celles impliquées dans la photosynthèse ou la signalisation intra (ou inter) cellulaire. Il a aussi un effet insidieux sur la capacité des cellules à se défendre des attaques de ce métal en inhibant la détoxication de certains sous-produits du métabolisme nommés « espèces réactives de l'oxygène ». C'est cette capacité d'auto-guérison qui permettrait aux cellules de se réparer et de se protéger des effets toxiques du Cd lors d'une intrusion modérée de ce métal dans l'organisme. Toutefois, lorsque la concentration de Cd à l'intérieur de la cellule excède sa capacité à se défendre, il y a apparition d'effets toxiques.

## La chimie du cadmium, la clé du succès

Il importe premièrement de faire la distinction entre les différentes formes chimiques des métaux en solution avant de poursuivre sur l'épineuse question de la toxicité du Cd. Les métaux et d'autres molécules dissoutes se présentent sous forme d'ions. Ils peuvent avoir une charge électrique positive ou négative, normalement les ions métalliques ont une charge positive. Ceux-ci ont

donc tendance à s'associer à des ions négatifs. Eh oui, les contraires s'attirent! Lors de la dissolution des métaux de la roche, ceux-ci s'entourent d'un bouclier de molécules d'eau de charge électrique *partiellement* négative. C'est ce qu'on appelle le métal ou ion libre. L'attraction électrique demeure faible et le bouclier est éphémère. En quête d'une liaison plus durable, les métaux peuvent aussi s'associer à des molécules ou éléments de charge négative, appelés ligands. Ces ligands peuvent être dérivés de matériel vivant (ligands organiques telle la matière organique dissoute) ou de matériel non vivant (ligands inorganiques comme les chlorures et les carbonates) (Figure 2). La connaissance des diverses formes chimiques des métaux a littéralement bouleversé le monde de la toxicologie. C'est sur cette base que reposent les modèles de prédiction de la toxicité des métaux que nous abordons à la section suivante.

## Comment savoir si le cadmium est toxique ou non dans l'environnement?

Tout a commencé il y a plus de 30 ans avec les travaux pionniers de Sunda et Guillard en 1976. Ces chercheurs ont démontré, chez une espèce d'algue marine, l'étonnante dépendance de la toxicité du cuivre à une seule forme chimique de ce métal, soit le cuivre libre. Au cours des années 80, différents chercheurs ont mis l'accent sur les réactions chimiques impliquant les métaux en milieu aquatique afin de prédire l'accumulation et la toxicité de ceux-ci chez les organismes. On peut dire que cette approche a porté fruit puisqu'elle a contribué au développement du modèle de l'ion libre (MIL). Ce modèle stipule que l'accumulation et la toxicité des métaux chez les organismes peuvent être prédites directement à partir de la concentration d'une seule forme chimique des métaux, soit l'ion libre. En fait, chez les algues, et même chez des invertébrés et des poissons, l'accumulation de Cd est très généralement (52 des 59 cas étudiés par Campbell, 1995) proportionnelle à la concentration du fameux ion libre lors d'expériences en laboratoire d'exposition à différents métaux pour une durée limitée (< 60 minutes) à pH et dureté (calcium et magnésium) constants.

Le MIL repose sur le fait que les métaux en solution peuvent prendre diverses formes. Ceux-ci peuvent s'associer à divers constituants dissous dans l'eau, mais c'est principalement l'ion libre qui se lie à la surface des organismes. Les cellules

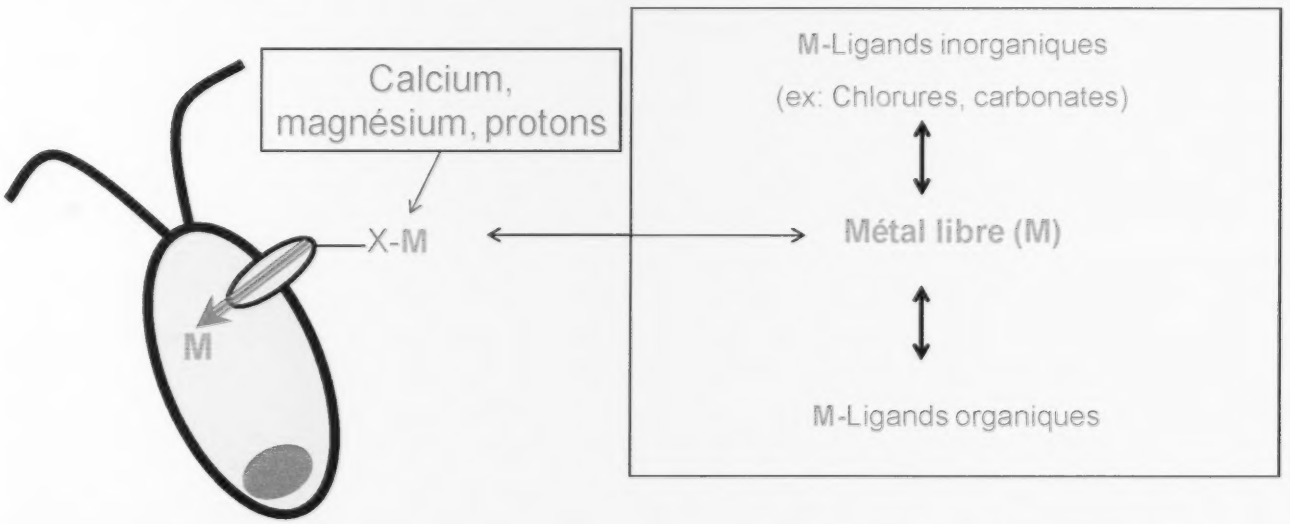


**Figure 2** : Schéma conceptuel du modèle du ligand biotique (MLB) où le métal libre (M) peut se lier aux ligands en solution ou à la surface de l'algue (au ligand biotique X) et ensuite être transporté à l'intérieur de la cellule.

des algues se nourrissent d'éléments essentiels via des « portes d'entrée » à leur surface, mais celles-ci ne sont pas toujours sélectives à 100 % pour les métaux essentiels. Ainsi, des métaux non essentiels (comme le Cd) de structure similaire à certains essentiels (comme le calcium et le zinc) passent accidentellement par ces portes d'entrée. De là provient principalement la toxicité des métaux, du moins chez les algues unicellulaires. Il est donc possible de prédire l'accumulation et la toxicité des métaux en connaissant la concentration de l'ion libre en solution. Mais il faut aussi prendre en considération que d'autres composantes présentes dans l'eau peuvent se lier à la surface des organismes, empêchant la liaison du métal toxique et diminuant ainsi les risques d'interaction de celui-ci avec l'organisme. De là est né un modèle dérivé du MIL, le modèle du ligand biotique (MLB), qui tient compte de l'effet protecteur des protons (calculés à partir du pH), du calcium et du magnésium sur l'accumulation et la toxicité des métaux (Figure 2). Le nom MLB vient de la présence des « portes d'entrée » pour les métaux à la surface des cellules que l'on nomme « ligands biotiques ».

Maintenant que l'on connaît mieux les mécanismes d'accumulation des métaux dans les cellules, il reste à trouver un moyen d'en évaluer la toxicité. Il importe ici de mesurer le paramètre biologique le plus sensible à la toxicité métallique afin de ne pas la sous-estimer. Le niveau d'inhibition de la croissance d'une espèce d'algue après un certain temps d'exposition à un métal en laboratoire constitue un excellent paramètre pour évaluer la toxicité puisqu'il intègre l'impact du métal sur toutes les fonctions vitales cellulaires ayant un effet sur la croissance de l'algue.

Le MLB peut servir à déterminer des critères spécifiques de qualité de l'eau visant à minimiser les risques de toxicité chez les organismes à partir de la composition chimique des plans d'eau étudiés (la concentration de métal libre étant estimée à partir de la composition de l'eau). Ainsi, le MLB est utilisé aux États-Unis pour définir les critères de qualité de l'eau pour le cuivre et au sein de l'Union européenne pour analyser les risques écotoxicologiques du cuivre, du zinc et du nickel. L'utilisation du MLB permet de prédire beaucoup plus adéquatement la toxicité des métaux en milieu aquatique comparativement aux méthodes antérieures qui n'étaient basées que sur la concentration totale de métaux en solution, les différentes formes chimiques des métaux dissous dans l'eau n'étaient alors pas prises en considération.

## Est-ce qu'il y a des risques de toxicité du cadmium pour les organismes aquatiques?

On a récemment accordé plus d'intérêt au Cd en raison de l'augmentation de sa concentration dans le milieu aquatique et de sa toxicité inhérente pour les organismes vivants. Ce métal est considéré par Environnement Canada comme un élément d'intérêt prioritaire au même titre que l'arsenic, le mercure et le plomb.

Des concentrations de Cd libre aussi faibles qu'environ 1 ppb (partie par milliard) sont connues comme étant faiblement toxiques pour la croissance de certaines algues vertes. Or, les concentrations en Cd dissous dans les lacs de la région minière de Rouyn-Noranda peuvent atteindre plus de 2 ppb dont une forte proportion (> 70 %) serait sous forme libre. Ces valeurs soulèvent la possibilité que la croissance de certaines algues puisse être affectée directement dans certains lacs de régions minières. Le Cd pourrait aussi poser un risque de toxicité pour certains écosystèmes puisque quelques études récentes démontrent que celui-ci peut être biomagnifié dans la chaîne alimentaire, c'est-à-dire que sa concentration augmente à chaque niveau trophique.

## Mieux prédire la toxicité des métaux en tenant compte des réactions biologiques

Une des faiblesses du MLB est qu'il ne prend pas en compte la capacité de l'organisme cible à s'acclimater et à modifier sa prise en charge des métaux au fil du temps. De récentes expériences en laboratoire réalisées à l'INRS avec l'algue unicellulaire *Chlamydomonas reinhardtii* suggèrent que l'acclimatation des cellules est un paramètre important pour expliquer la toxicité du Cd. Lors de ces expériences, on a cultivé cette algue dans des milieux où les concentrations de deux métaux essentiels, le fer (Fe) et le zinc (Zn), étaient modifiées et où un métal non essentiel, le Cd, était ajouté en concentration fixe (≈ 14 ppb). Après 60 heures, on a comparé l'accumulation de Cd à l'intérieur des cellules d'algues ayant été exposées à des concentrations de Fe et de Zn faibles (témoin) et fortes, et ce, pour une même concentration de Cd libre. Une augmentation de la concentration de Fe libre d'un facteur 1000 ou de Zn libre d'un facteur 100 avait pour effet de diminuer l'accumulation de Cd par les algues d'un facteur 2 (Fe) et 5 (Zn) (Figure 3A). La quantité d'algues obtenue après 60 heures d'exposition à une concentration fixe de Cd libre, mais à différentes concentrations de métaux traces essentiels a été comparée à celle obtenue dans des milieux de composition chimique similaire, mais sans ajout de Cd; cela a permis d'évaluer le pourcentage d'inhibition de la croissance due au Cd. L'effet toxique de ce métal sur la croissance des algues, visibles chez celles cultivées à de faibles concentrations de Fe et de Zn libres, diminuait de moitié environ chez celles cultivées à plus fortes concentrations de Fe tandis qu'il disparaissait totalement après ajout de Zn dans le milieu (Figure 3B), et ce, même si l'ajout de métaux essentiels seuls (sans Cd) n'avait pas d'impact significatif sur la croissance.

L'effet surprenant du Fe et du Zn pourrait être relié au contrôle par l'algue de l'activation des « portes d'entrée » des métaux essentiels à la surface cellulaire lorsque les stocks de ces éléments traces varient dans le milieu. Le Cd empruntant ces mêmes voies d'entrée verrait sa toxicité fortement modifiée. Cette hypothèse semble plus plausible qu'une simple compétition entre les métaux essentiels et le Cd pour se lier à la surface des cellules puisqu'il a été démontré dans la littérature scientifique que le fer n'est pas un bon compétiteur du Cd et que les concentrations de fer et de zinc libres sont plus faibles que les concentrations de Cd libre utilisées. Nos résultats montrent toutefois clairement que les métaux essentiels présents à l'état de traces influencent grandement la toxicité du Cd contrairement aux prédictions du MLB.

## Et les répercussions concrètes du développement du MLB dans les écosystèmes d'eau douce?

Un grand nombre de variables peut modifier les caractéristiques physico-chimiques des écosystèmes d'eaux douces (ex. : substances particulaires, matière organique de nature non définie) et l'on ne peut à présent prétendre connaître l'ensemble des effets de ces variables ainsi que de leurs interactions sur la toxicité de chaque métal envers chaque organisme. Néanmoins, le raffinement des modèles comme le MLB représente un pas de plus vers une meilleure compréhension et donc prédiction de la toxicité du Cd chez le phytoplancton. La future intégration des métaux traces essentiels dans le MLB permettra de modéliser avec plus de confiance la toxicité de ce métal chez les algues d'eau douce en milieu naturel. Ces modèles plus robustes contribueront à une meilleure gestion de l'intégrité des plans d'eau, si appréciés des pêcheurs et des riverains, et qui constituent un foyer de biodiversité indispensable à la stabilité des écosystèmes.

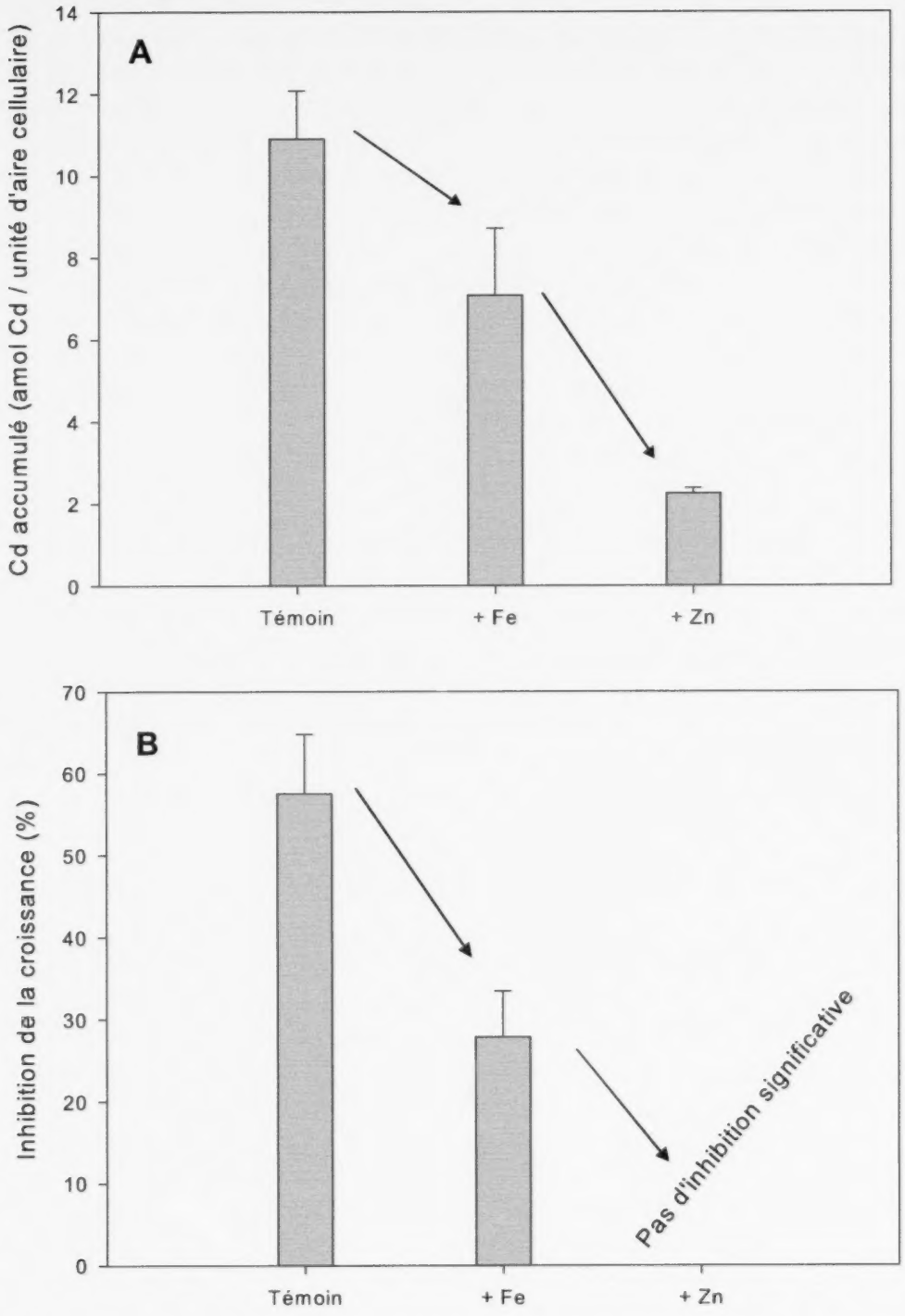


**Figure 3** : Accumulation de Cd dans les cellules de *Chlamydomonas reinhardtii* (A) et inhibition de la croissance (% par rapport à un témoin sans Cd) (B) d'une population de cette algue après 60 heures de croissance dans des milieux de culture contenant 14 ppb de Cd libre et différentes concentrations de métaux essentiels (concentration de fer (Fe) et de zinc (Zn) libres faible = témoin; concentration de fer élevée et de zinc faible = + Fe; concentration de Zn élevée et de fer faible = + Zn).

## Pour en savoir plus...

Une application du modèle du ligand biotique (en anglais) :

United States Environmental Protection Agency. Modèle du ligand biotique sous forme de logiciel informatique (Hydroqual).
http://www.epa.gov/waterscience/criteria/copper/2007/index.htm

Sources, présences et effets toxiques du cadmium :

Environnement Canada, 1994. Loi canadienne sur la protection de l'environnement. Liste des substances d'intérêt prioritaire. Rapport d'évaluation. Le cadmium et ses composés.
http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/contaminants/psl1-lsp1/cadmium_comp/cadmium_comp-fra.pdf

Un point de vue économique sur le cadmium :

Ressources naturelles Canada, 2005. Secteur des minéraux et des métaux. Annuaire des minéraux du Canada. Le cadmium.
http://www.nrcan-rncan.gc.ca/mms-smm/busi-indu/cmy-amc/contenu/2005/17.pdf

Différentes informations et liens Internet (en anglais) :

United States Geological Survey, 2006. Minerals Information: Cadmium. Statistics and Information.
http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cadmium/

**Quelques articles scientifiques pertinents :**


Campbell, P.G.C., 1995. Interactions between trace metals and aquatic organisms: A critique of the free-ion activity model. P. 45-102. *dans* A. Tessier et D.R. Turner (eds). Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. John Wiley and Sons.

Campbell, P.G.C., Errécalde, O., Fortin, C., Hiriart-Baer, V.P., Vigneault, B., 2002. Metal bioavailablity to phytoplankton–applicability of the biotic ligand model. *Comparative Biochemistry and Physiology* C, 133: 189-206.
DOI : 10.1016/S1532-0456(02)00104-7

Croteau, M.-N., Luoma, S.N., Stewart, A.R., 2005. Trophic transfer of metals along freshwater food webs: Evidence of cadmium biomagnification in nature. *Limnology and Oceanography*, 50: 1511-1519.
URL [http://www.jstor.org/pss/3597695]

Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333: 134-139.
DOI : 10.1038/333134a0